

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-146409

(43)Date of publication of application : 29.05.2001

(51)Int.Cl.

C01B 31/02

B82B 3/00

H01J 9/02

(21)Application number : 2000-301893

(71)Applicant : LEE CHEOL JIN
ILJIN NANOTECH CO LTD

(22)Date of filing : 02.10.2000

(72)Inventor : LEE CHEOL JIN
YOO JAE-EUN

(30)Priority

Priority number : 1999 9943911

Priority date : 11.10.1999

Priority country : KR

1999 9943912

11.10.1999

2000 200028004

24.05.2000

KR

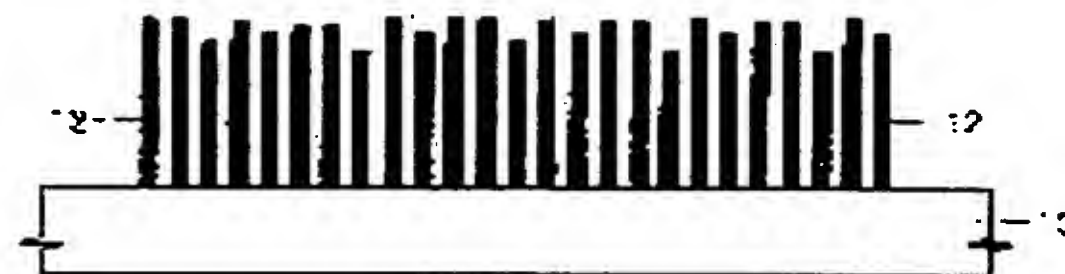
KR

(54) METHOD FOR OPENING TIP OF CARBON NANOTUBE AND METHOD FOR PURIFICATION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide both a method for opening the tips of carbon nanotubes using physical energy and a method for purification.

SOLUTION: Unpurified carbon nanotubes 12 are stood vertically on a substrate 10 and lined up and physical energy is applied to the unpurified carbon nanotubes 12 in the direction parallel to the principal plane of the substrate 10 at a prescribed level of the lined up unpurified carbon nanotubes 12 to remove the tip parts of the unpurified carbon nanotubes 12. Thereby, unnecessary substances present in the tip parts and outer walls of the unpurified carbon nanotubes 12 are removed.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 04.10.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 27.03.2003

[Kind of final disposal of application other than

(19)日本国特許庁 (J P) (12) 公 開 特 許 公 報 (A) (11)特許出願公開番号
特開2001-146409
(P2001-146409A)
(43)公開日 平成13年 5 月29日 (2001.5.29)

(51)Int.Cl.⁷ 識別記号 F I テーマト^{*}(参考)
C 0 1 B 31/02 1 0 1 C 0 1 B 31/02 1 0 1 F

B 8 2 B 3/00 B 8 2 B 3/00
H 0 1 J 9/02 H 0 1 J 9/02 B

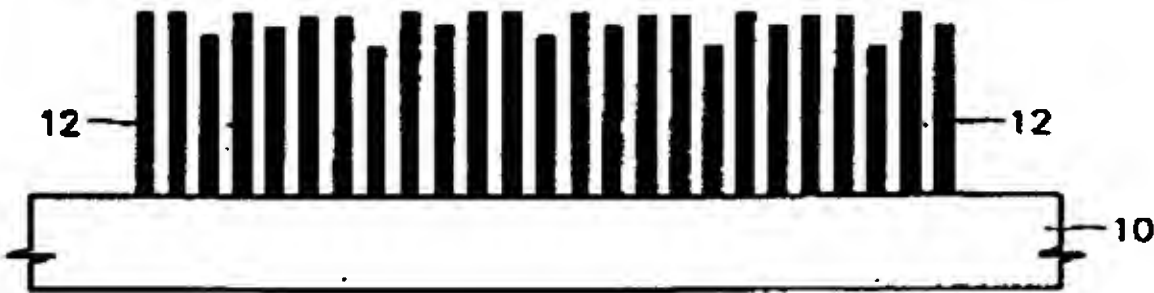
審査請求 有 請求項の数16 O L (全 5 頁)

(21)出願番号	特願2000-301893(P2000-301893)	(71)出願人	500273931 李 鉄真 大韓民国全羅北道群山市羅雲 2 洞現代 3 次 アパート304棟1004号
(22)出願日	平成12年10月 2 日 (2000. 10. 2)	(71)出願人	500184372 株式会社日進ナノテック 大韓民国ソウル特別市麻浦区桃花洞50- 1 番地
(31)優先権主張番号	1 9 9 9 P 4 3 9 1 1	(72)発明者	李 鉄真 大韓民国全羅北道群山市羅雲 2 洞現代 3 次 アパート304棟1004号
(32)優先日	平成11年10月11日 (1999. 10. 11)	(74)代理人	100093779 弁理士 服部 雅紀
(33)優先権主張国	韓国 (K R)		
(31)優先権主張番号	1 9 9 9 P 4 3 9 1 2		
(32)優先日	平成11年10月11日 (1999. 10. 11)		
(33)優先権主張国	韓国 (K R)		
(31)優先権主張番号	2 0 0 0 P 2 8 0 0 4		
(32)優先日	平成12年 5 月24日 (2000. 5. 24)		
(33)優先権主張国	韓国 (K R)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 炭素ナノチューブのチップオープン方法及び精製方法

(57)【要約】
【課題】 物理的エネルギーを用いた炭素ナノチューブのチップオープン方法及び精製方法を提供する。
【解決手段】 基板10上に未精製の炭素ナノチューブ12を垂直に立てて整列する。次いで、整列されている未精製の炭素ナノチューブ12の所定の高さレベルで、基板10の主面に対して平行した方向に未精製の炭素ナノチューブ12に物理的エネルギーを印加し、未精製の炭素ナノチューブ12のチップ部分を除去し、未精製の炭素ナノチューブ12のチップ部分及び外壁に存在する不要な物質を除去する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に未精製の炭素ナノチューブを垂直に立てて整列する段階と、
前記整列されている未精製の炭素ナノチューブの所定の高さレベルで、前記基板の主面に対して平行な方向に前記未精製の炭素ナノチューブに物理的エネルギーを印加し、前記未精製の炭素ナノチューブのチップ部分を除去する段階と、
を含むことを特徴とする炭素ナノチューブのチップオープン方法。

【請求項2】 前記物理的エネルギーを印加するとき、電流が流れる熱線を使用することを特徴とする請求項1に記載の炭素ナノチューブのチップオープン方法。

【請求項3】 前記物理的エネルギーを印加する前に、前記熱線の高さを微細に調整することによって前記熱線の高さを前記所定の高さレベルに合せる段階をさらに含むことを特徴とする請求項2に記載の炭素ナノチューブのチップオープン方法。

【請求項4】 前記物理的エネルギーを印加するとき、前記所定の高さレベルで前記未精製の炭素ナノチューブと前記熱線とを接触させることを特徴とする請求項2または3に記載の炭素ナノチューブのチップオープン方法。

【請求項5】 前記物理的エネルギーを印加するとき、前記熱線を前記基板の主面に対して平行に移動させることによって、前記未精製の炭素ナノチューブと前記熱線とを接触させることを特徴とする請求項4に記載の炭素ナノチューブのチップオープン方法。

【請求項6】 前記物理的エネルギーを印加するとき、前記基板を移動させることによって、前記未精製の炭素ナノチューブと前記熱線とを接触させることを特徴とする請求項4に記載の炭素ナノチューブのチップオープン方法。

【請求項7】 前記熱線は、クロム、タングステン、または耐熱合金よりなることを特徴とする請求項2に記載の炭素ナノチューブのチップオープン方法。

【請求項8】 前記物理的エネルギーを印加するとき、レーザービームを使用することを特徴とする請求項1に記載の炭素ナノチューブのチップオープン方法。

【請求項9】 前記物理的エネルギーを印加する前に、前記レーザービームが照射される高さを微細に調整し、前記所定の高さレベルに合せる段階をさらに含むことを特徴とする請求項8に記載の炭素ナノチューブのチップオープン方法。

【請求項10】 前記物理的エネルギーを印加するとき、前記所定の高さレベルで前記レーザービームを前記未精製の炭素ナノチューブに照射することを特徴とする請求項8または9に記載の炭素ナノチューブのチップオープン方法。

【請求項11】 前記レーザービームの光源は、KrF

レーザー、ArFレーザー、ルビーレーザー、アルゴンレーザー、He-NeレーザーまたはCO₂レーザーのいずれかを使用することを特徴とする請求項8に記載の炭素ナノチューブのチップオープン方法。

【請求項12】 基板上に未精製の炭素ナノチューブを垂直に立てて整列する段階と、
前記整列されている未精製の炭素ナノチューブの所定の高さレベルで、前記基板の主面に対して平行な方向に前記未精製の炭素ナノチューブに物理的エネルギーを印加し、前記未精製の炭素ナノチューブのチップ部分及び外壁に存在する不要な物質を除去する段階と、
を含むことを特徴とする炭素ナノチューブの精製方法。

【請求項13】 前記物理的エネルギーを印加するとき、電流が流れる熱線を前記未精製の炭素ナノチューブに接触させることを特徴とする請求項12に記載の炭素ナノチューブの精製方法。

【請求項14】 前記熱線は、クロム、タングステン、または耐熱合金よりなることを特徴とする請求項13に記載の炭素ナノチューブの精製方法。

【請求項15】 前記物理的エネルギーを印加するとき、レーザービームを前記未精製の炭素ナノチューブに照射することを特徴とする請求項12に記載の炭素ナノチューブの精製方法。

【請求項16】 前記レーザービームの光源は、KrFレーザー、ArFレーザー、ルビーレーザー、アルゴンレーザー、He-NeレーザーまたはCO₂レーザーのいずれかを使用することを特徴とする請求項15に記載の炭素ナノチューブの精製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は炭素ナノチューブ(carbon nanotubes)の製造方法に係り、特に炭素ナノチューブのチップ(tip)オープン方法及び精製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】通常、炭素ナノチューブはその直径が数nmほどと極小で、横縦比(aspect ratio)が10～1000ほどと極細な円筒形の材料である。炭素ナノチューブにおいて1つの炭素原子は3つの他の炭素原子と結合しており、六角形の蜂の巣紋をなしている。炭素ナノチューブはその構造に応じて金属的な導電性または半導体的な導電性を有する材料であって、多様な技術分野に幅広く応用できると期待される物質である。

【0003】炭素ナノチューブは非常に大きな強度を有し、優れた電子放出能力を有するものと知られている。炭素ナノチューブのこのような性質によって平板ディスプレイなど多様な素子の製造に応用できる限り最も理想的な材料として評価されている。

【0004】電子(electron)は炭素ナノチューブの側面でない端部から主に放出される。従って、炭素ナノチ

10

20

30

40

50

ューブが電子素子に応用されるためには炭素ナノチューブにおける電子放出特性を向上させるために炭素ナノチューブはこれらが成長される基板上に垂直に整列されるべきである。

【0005】最近、炭素ナノチューブを垂直に整列させて成長させるための大量合成方法が多様に提案された。そのうち、触媒を用いるCVD (Chemical Vapor Deposition) 技術によって成長される炭素ナノチューブはチップ部分で配向角度と長さが多様に形成されてこれを調節する必要がある。また、炭素ナノチューブのチップ部分では炭素ナノチューブの内部の空間に触媒金属粒子が入ると合成後にそのまま残留してしまうのでこれを除去する必要がある。

【0006】また、炭素ナノチューブの外壁のうち側壁は六角形 (hexagons) のグラファイト (graphite) のみで構成されているが、炭素ナノチューブの外壁のうちチップ部分は単純な円筒形を始めとして円錐形または多面体に至るまで多様に変形された閉管 (closed tube) 形態よりなる。その結果、炭素ナノチューブのチップ部分では原子レベルにおけるトポロジ欠陥 (topological defects) が発生されて歪曲が生じる。

【0007】また、いままで開発された炭素ナノチューブの合成方法では炭素ナノチューブの成長と共に炭素ナノ粒子または非晶質炭素粒子のような炭素質材料が副産物として常に生成され、これら副産物は炭素ナノチューブの外壁に多く存在する。

【0008】従って、炭素ナノチューブの電子放出特性を用いて炭素ナノチューブを電子素子に適用するためには炭素ナノチューブの合成後に炭素ナノチューブの長さ調節及びチップ形態調節と共に粗生成物の精製過程を経るべきである。

【0009】従来の技術では前述したような問題を解決するために、大気、酸素雰囲気またはアンモニア雰囲気下で熱処理を行ったり、プラズマ雰囲気で表面処理を行う方法を用いた。これら方法は炭素ナノチューブの表面に付いている炭素粒子の除去には比較的効率的であるが、炭素ナノチューブの長さは調節しにくく、また炭素ナノチューブのチップ部分にある触媒金属粒子の除去には別に効率的でない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、単純な工程によって炭素ナノチューブの長さ調節及びチップ形態調節が可能な炭素ナノチューブのチップオープン方法を提供することである。本発明の他の目的は、単純な工程によって炭素ナノチューブのチップ部分にある触媒金属粒子及び炭素ナノチューブの外壁に存在する炭素粒子のような副産物を効率よく除去しうる精製方法を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため

に本発明に係る炭素ナノチューブのチップオープン方法では、基板上に未精製の炭素ナノチューブを垂直に立てて整列する。次いで、整列されている未精製の炭素ナノチューブの所定の高さレベルで、基板の主面に対して平行した方向に未精製の炭素ナノチューブに物理的エネルギーを印加し、未精製の炭素ナノチューブのチップ部分を除去する。

【0012】望ましくは、物理的エネルギーを印加するとき、電流が流れる熱線を使用しうる。このために、ときに熱線の高さを微細調整することによって熱線の高さを所定の高さレベルに合せた後、所定の高さレベルで未精製の炭素ナノチューブと熱線とを接触させる。

【0013】未精製の炭素ナノチューブと熱線とを接触させるために、物理的エネルギーを印加するとき、熱線を基板の主面に対して平行に移動させたり、または基板を移動させる。熱線はクロム、タングステン、または耐熱合金よりなる。

【0014】物理的エネルギーを印加するとき、レーザービームを使用しうる。このために、まずレーザービームが照射される高さを微細調整して所定の高さレベルに合せた後、所定の高さレベルでレーザービームを未精製の炭素ナノチューブに照射する。レーザービームの光源として、例えばKrFレーザー、ArFレーザー、ルビールーザー、アルゴンレーザー、He-NeレーザーまたはCO₂レーザーを使用しうる。

【0015】本発明に係る炭素ナノチューブの精製方法では基板上に未精製の炭素ナノチューブを垂直に立てて整列する。その後、整列されている未精製の炭素ナノチューブの所定の高さレベルで、基板の主面に対して平行した方向に未精製の炭素ナノチューブに物理的エネルギーを印加し、未精製の炭素ナノチューブのチップ部分及び外壁に存在する不要な物質を除去する。物理的エネルギーを印加するとき、電流が流れる熱線を未精製の炭素ナノチューブに接触させたり、レーザービームを未精製の炭素ナノチューブに照射する。

【0016】本発明に係る炭素ナノチューブのチップオープン方法及び精製方法では比較的簡単に単純な方法によって炭素ナノチューブのチップ形態及び長さを精度よく、効率よく調節でき、未精製の炭素ナノチューブのチップ部分に残っていた触媒金属粒子とその外壁に付いていた炭素ナノ粒子または非晶質炭素のような副産物が効率よく除去される。

【0017】

【発明の実施の形態】次いで、本発明の望ましい実施例について添付した図面に基づいて詳しく説明する。しかし、次に例示する本発明の実施例は多様な形態に変形でき、本発明の範囲が後述する実施例に限定されることではない。本発明の実施例は当業者に本発明をさらに完全に説明するために提供されるものである。

【0018】図1から図3は本発明の望ましい実施例に

係る炭素ナノチューブのチップオープン方法及び精製方法を説明するために工程順序通り示した断面図である。まず、図1に示すように、水平方向に延びている大面積基板10上に未精製の炭素ナノチューブ12を垂直に立てて整列させる。

【0019】基板10上に垂直に整列された未精製の炭素ナノチューブ12は通常の炭素ナノチューブ合成方法を用いて基板10上に炭素ナノチューブを直接成長させる方法で得られる。さらに他の方法として、伝導性高分子または微細孔を用いる通常の方法などを用いて、既に合成された炭素ナノチューブを基板10上に垂直に立てる方法で未精製の炭素ナノチューブ12を整列させる。

【0020】図2を参照すれば、整列されている未精製の炭素ナノチューブ12の所定の高さレベルで、未精製の炭素ナノチューブ12の長手方向に垂直に、即ち基板10の主面に対して平行した方向に物理的エネルギー20を印加し、未精製の炭素ナノチューブ12から物理的エネルギー20が印加された部分を燃焼させる。

【0021】その結果、図3に示すように、未精製の炭素ナノチューブ12のチップ部分が除去され、各炭素ナノチューブ12の長さが一定になることによって、所望の長さを有する炭素ナノチューブ12aが得られる。また、物理的エネルギー20の印加によって、未精製の炭素ナノチューブ12のチップ部分に残っていた触媒金属粒子も除去され、その外壁に付いていた炭素ナノ粒子または非晶質炭素のような副産物も共に除去される。従って、物理的エネルギー20の印加後にはチップ部分がよく精製された炭素ナノチューブ12aが得られる。

【0022】図4及び図5は各々未精製の炭素ナノチューブ12に物理的エネルギー20を印加する方法を例示したものである。以下、これらについてさらに具体的に説明する。図4は物理的エネルギー20の印加手段として電流の流れる熱線30を使用する場合を示す図面である。両端部が電極32に連結されている熱線30が基板10の主面に対して平行に延長された状態、即ち水平を保った状態で、電極高さ調節装置34を用いた微細調整によって熱線30を上下方向に微細に移動させ、熱線30の高さを未精製の炭素ナノチューブ12の所望の高さに合せる。その後、熱線30に電流が流れる状態で、熱線30が所望の高さで前記整列されている未精製の炭素ナノチューブ12と接触されるように熱線30を基板10の主面に対して平行に移動させる。これにより、未精製の炭素ナノチューブ12の熱線30に接触されている部分が燃焼される。

【0023】本実施例では、熱線30を移動させて熱線30と未精製の炭素ナノチューブ12とを接触させる場合について説明したが、逆に熱線30の位置を固定させた状態で上面に未精製の炭素ナノチューブ12が整列されている基板10を移動させることによって、熱線30

と未精製の炭素ナノチューブ12とを接触させることもできる。

【0024】熱線30は微細な直径を有する金属、例えばクロム、タングステン、または耐熱合金よりなる。熱線30には必要に応じて多様に調節された電流量を印加しうる。図2において、回路には電流計36、電圧計38が配設されている。

【0025】図3は、物理的エネルギー20の印加手段として高エネルギーを有するレーザービーム40を使用する場合を示す図である。支持台46に固定されているレーザー発振器44に連結されたレーザー銃42からレーザービーム40を基板10の主面に対して平行した経路、即ち水平方向の経路に沿って照射する。この際、例えば、微細調整が可能なレバーのような高さ調節装置（図示せず）を微細に調整することによって、支持台46上のレーザー発振器44を上下方向に微細に移動させ、レーザービーム40を未精製の炭素ナノチューブ12の所望の高さに照射することができる。レーザービーム40が未精製の炭素ナノチューブ12を貫通して照射されることによって、未精製の炭素ナノチューブ12のチップ部分がレーザービーム40によって再び除去される。

【0026】レーザービーム40の照射に用いられるレーザー光源として、例えばKrF(248nm)レーザー、ArF(193nm)レーザー、ルビーレーザー、アルゴンレーザー、He-NeレーザーまたはCO₂レーザーを使用することができる。

【0027】本明細書及び添付図面には最適の実施例を開示した。ここには特定の用語が使われたが、これは単に本発明を説明するために使われたものであって、意味の限定や発明の範囲を制限するために使われたものではない。

【0028】本発明に係る炭素ナノチューブのチップオープン方法及び精製方法では、大面積基板上に垂直方向に立てて整列した未精製の炭素ナノチューブに対して所望の高さ部分に物理的エネルギーを前記未精製の炭素ナノチューブが整列された基板と平行した方向に印加して前記未精製の炭素ナノチューブのチップ部分を燃焼してオープンさせると同時にその長さを調節する。

【0029】

【発明の効果】本発明に係る炭素ナノチューブのチップオープン方法及び精製方法によれば、比較的簡単に単純な方法によって炭素ナノチューブのチップ形態及び長さを精密で効率よく調節でき、同時に未精製の炭素ナノチューブのチップ部分に残っていた触媒金属粒子とその外壁に付いていた炭素ナノ粒子または非晶質炭素のような副産物も共に除去されて効率的な精製効果が得られる。

【0030】以上、本発明を望ましい実施例に基づいて詳しく説明したが、本発明は前記実施例に限定されず、

本発明の技術的な思想の範囲内で当業者によって多様に変形されうる。

【図面の簡単な説明】

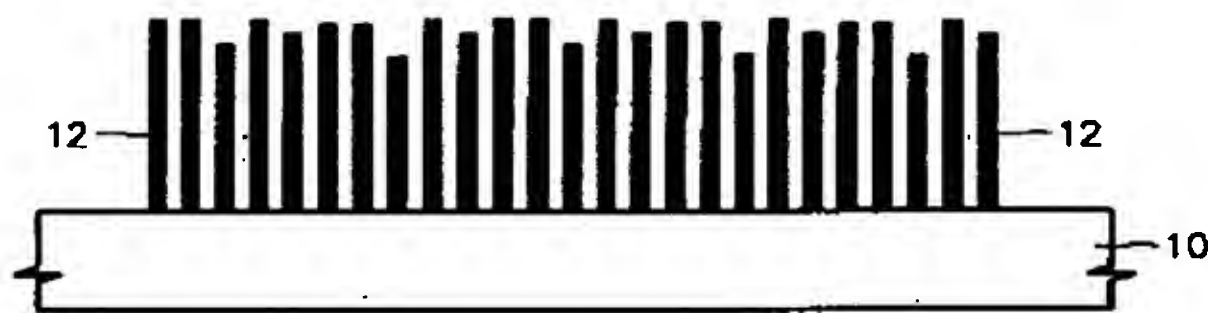
【図1】本発明の一実施例による炭素ナノチューブのチップオープン方法を説明するためにその工程を示す模式図である。

【図2】本発明の一実施例による炭素ナノチューブのチップオープン方法を説明するためにその工程を示す模式図である。

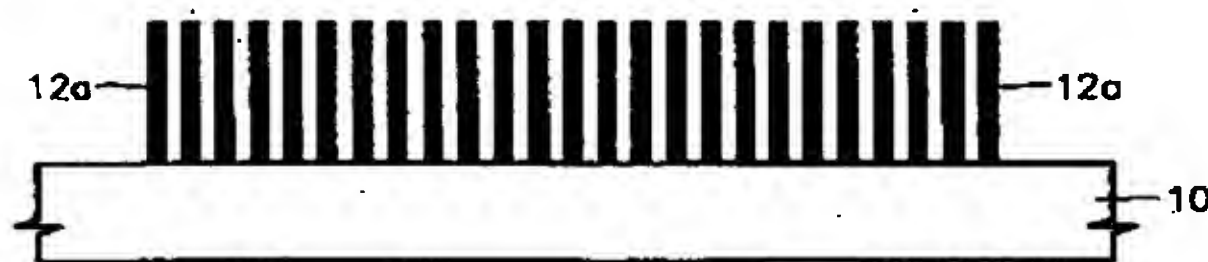
【図3】本発明の一実施例による炭素ナノチューブのチップオープン方法を説明するためにその工程を示す模式図である。

【図4】本発明の一実施例による炭素ナノチューブのチ*

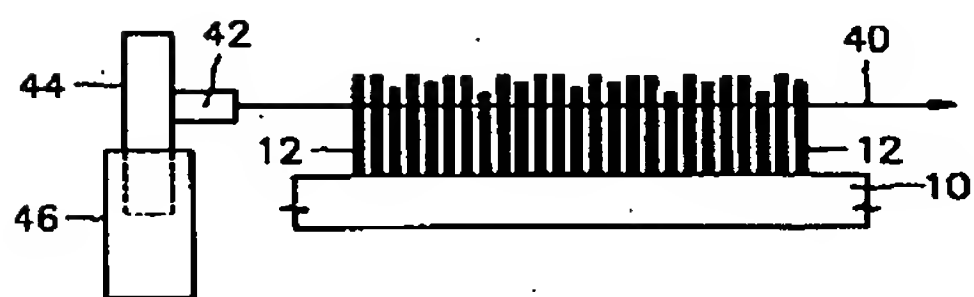
【図1】



【図3】



【図5】



* ップオープン方法及び精製方法に用いられる物理的エネルギーの印加手段として熱線を使用する場合を示す模式図である。

【図5】本発明の一実施例による炭素ナノチューブのチップオープン方法及び精製方法に用いられる物理的エネルギーの印加手段としてレーザービームを使用する場合を示す模式図である。

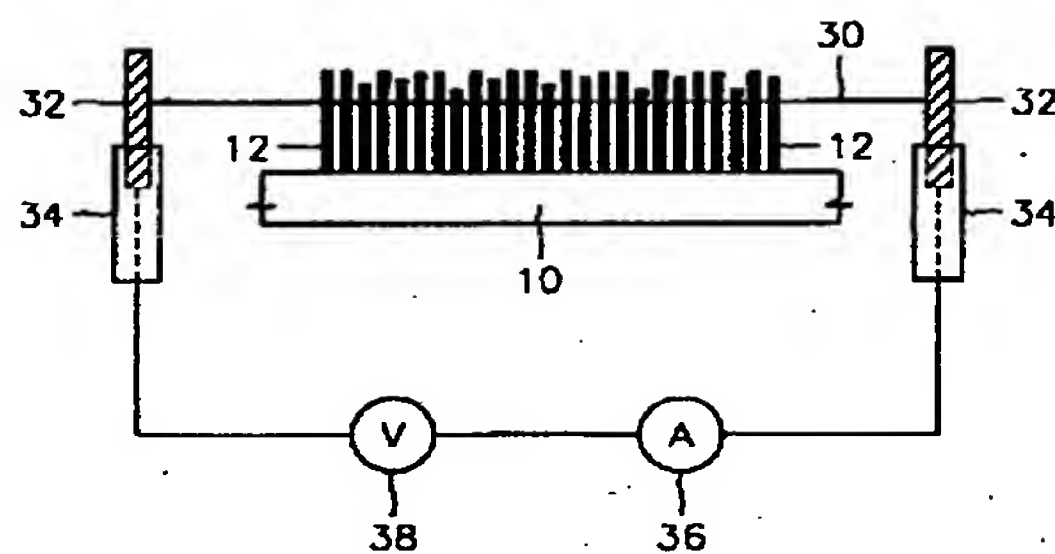
【符号の説明】

- 10 基板
- 12 炭素ナノチューブ
- 20 熱線
- 40 レーザービーム

【図2】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 柳 在銀
大韓民国ソウル特別市城北区貞陵1洞1015
番地慶南アパート106棟1001号